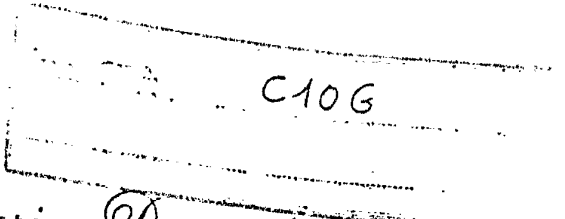


Concordo el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

20 SET. 1978

PATENTE DE INVENCION

Case No. 25.493



Memoria Descriptiva

sobre:

1185

PROCEDIMIENTO PARA VALORIZAR DERIVADOS OLEFINICOS ALIFATICOS, AROMATICOS O CICLICOS, CONTAMINADOS CON AZUFRE, MALOLIENTES.

Solicitante: ARIZONA CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, residente en Wayne, Estado de New Jersey, EE. UU. de A.

La presente invención se relaciona con un procedimiento para valorizar derivados olefinicos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos, contaminados con azufre, malolientes, y mezclas de los mismos, eliminando prácticamente el olor ofensivo

**POOR
QUALITY**



de los mismos.

La invención se relaciona también con un método para tratar dichos derivados olefinicos contaminados con azufre, o mezclas de los mismos, con un perácido orgánico como mas adelante se define, con particularidad en una cantidad suficiente para obtener derivados olefinicos estables en el almacenamiento y de un olor mejorado.

Con anterioridad, se han llevado a cabo ciertos intentos para valorizar o mejorar derivados olefinicos malolientes, tales como destilados de turpentina de sulfato. Desafortunadamente, ninguno de dichos intentos ha sido de un éxito total. Uno de los métodos, por ejemplo, ha consistido en someter la turpentina de sulfato maloliente a destilación con vapor de agua. Esto elimina los contaminantes de azufre de bajo punto de ebullicion. Puesto que algunas de las impurezas de azufre que están presentes de forma natural tienen puntos de ebullición similares a los de los componentes terpénicos, la separación de estas impurezas presenta evidentes dificultades. Otro método ha consistido en tratar los destilados de turpentina de sulfato con una solución acuosa de hipoclorito para "endulzar" su olor mediante oxidación de los compuestos de azufre allí contenidos. Aunque el olor se mejora en cierto grado, el empleo de hipoclorito introduce cloro indeseable en forma de cloruros orgánicos. Estos últimos son malolientes y corrosivos y el empleo de hipoclorito puede conducir a efectos secundarios fisiológicos adversos. En consecuencia, estos métodos no han gozado de una aceptación universal. En el caso de que se pudiera desarrollar un proceso que evitara las dificultades de la práctica anterior, dicho proceso gozaría de una gran estimación en la técnica.

5

10

15

20

25

30



Se proporciona un método simple y eficaz para obtener una mejora notable en los derivados olefínicos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos, malolientes, o mezclas de los mismos. Sorprendentemente, la mejora se obtiene mezclando pequeñas cantidades de un perácido orgánico con los citados derivados olefínicos, sin que por ello sean afectados de un modo adverso dichos derivados olefínicos por transposición, epoxidación y similares. Dicha mezcla puede tener lugar en una amplia gama de temperaturas, normalmente de -10°C a 80°C aproximadamente o superiores. Sorprendentemente, el olor del derivado olefínico así tratado se mejora notablemente y permanece estable en el almacenamiento con respecto al olor, durante un periodo prolongado de tiempo, mientras que el derivado olefínico permanece sin afectar a pesar de la conversión conocida de olefinas a epóxidos en presencia de perácidos.

Según el procedimiento de la invención, cualquier derivado olefínico contaminado con azufre, disponible en el comercio, o mezclas de los mismos, se puede someter a la acción de un perácido orgánico, a una temperatura que oscila entre -10°C y 80°C o mayor, hasta el punto de descomposición del perácido. En general, la adición de un equivalente a no más de dos equivalentes aproximadamente de un perácido orgánico por mol de azufre en dicho derivado olefínico, resulta suficiente para oxidar el contenido en azufre del mismo, reduciendo así cualquier olor ofensivo a un nivel que se puede considerar altamente aceptable desde un punto de vista comercial.

Cualquier derivado olefínico contaminado con azufre, conteniendo normalmente más de 100 partes por millón



de azufre presente como una especie de azufre orgánico diva-
lente, se pueden tratar según el procedimiento de la inven-
ción. Como ejemplos se citan: turpentina al sulfato, aceite
de pino al sulfato, dipenteno, anetol, gasolina contaminada
5 con azufre, pentano contaminado con azufre y equivalentes de
los mismos. Convenientemente, en el proceso de la invención
se puede usar cualquier derivado olefínico ramificado, sin
ramificar o cíclico.

Como ejemplo de perácidos, que están ca-
10 racterizados por ser al menos ligeramente solubles en los
derivados olefínicos a tratar, se citan: ácido perfórmico,
ácido peracético, ácido perpropiónico, ácido perbutílico,
ácido perpentanoico y sus equivalentes, presentes normalmen-
te como una solución al 10-50% en peso, en la solución acuosa
15 de ácido principal. Dichos ácidos peralcanoicos inferiores,
así como su método de preparación, ya son bien conocidos en
la técnica. Generalmente, y como antes se ha indicado, una
cantidad de 1 a 2 equivalentes dicho perácido por mol de azu-
fre de dicho derivado olefínico, resulta suficiente para oxi-
20 dar el contenido en azufre. Una buena cantidad operativa de
perácido, basado en 200/500 ppm de azufre, oscila normalmente
entre 0,1 y 5% aproximadamente, con preferencia entre 0,5 y
2%, en peso, de dicho perácido orgánico. La cantidad de per-
ácido, cuando se añade a un derivado olefínico contaminado
25 con azufre, es suficiente para reducir los olores ofensivos
del mismo a un nivel que es altamente aceptable desde un pun-
to de vista comercial. Naturalmente, dicha cantidad depende
del contenido en azufre total. Sin embargo, la utilización de
una cantidad superior al 5% del perácido, cuando no se requiere
30 oxidar azufre, no es preferible debido a que el coste se incrementa



y se obtiene poca, y acaso ninguna, ventaja adicional al incrementar el nivel o prolongar el periodo de control del olor.

5 Una ventaja del proceso aquí descrito
consiste en llevar a cabo la oxidación selectiva de las im-
purezas de azufre convirtiéndolas a impurezas sustancialmente
menos imocuas sin afectar los enlaces insaturados del deri-
vado olefínico así tratado. Además, no existe necesidad al-
guna de una instalación especial para llevar a cabo el pro-
ceso de la invención. Mas bien, el presente procedimiento
10 utiliza un equipo barato operable a una amplia gama de tem-
peratura. La desodorización se alcanza tras la adición del
perácido dentro de un periodo de tiempo relativamente corto,
normalmente de un segundo a 10 minutos aproximadamente des-
pues de iniciarse la adición, si bien pueden utilizarse
15 periodos de tiempo de residencia mayores que oscilan entre
1-3 horas, por conveniencias de fabricación, sin por ello
producirse efectos perjudiciales.

Los siguientes ejemplos ilustran la in-
20 vención. A menos que se diga lo contrario, las partes son
en peso.

EJEMPLO 1

Un matraz adecuado, sumergido en un baño
de agua a 20°C y equipado con agitador y termometro, se car-
25 ga con 500 partes de aceite de pino al sulfato conteniendo
5200 ppm de azufre. Se inicia la agitación y se añaden lenta-
mente 19,3 partes de ácido peracético al 40%, en una propor-
ción tal que no se exceda una temperatura de calderin de
30°C. La temperatura se controla por medio del baño de refri-
geración. El tiempo total de adición es de 15 minutos.
30



La mezcla de reacción resultante se agita a temperatura ambiente durante 45 minutos mas. A continuación se lava con agua y con una solución acuosa de carbonato sódico para obtener un producto con olor mejorado. La ulterior destilación con vapor de agua proporciona 465 partes de un destilado cuyas características de olor están notablemente mejoradas respecto a las del aceite de pino de partida.

Por análisis, se encuentra que el contenido en azufre ha sido reducido a 319 ppm.

Se obtienen resultados similares cuando se utiliza ácido perbórmico o ácido perpropiónico en lugar de ácido peracético en el procedimiento antes mencionado.

EJEMPLO 2

Un matraz apropiado, equipado con agitador magnético, se carga con (a) 100 partes de anetol conteniendo 160 ppm de azufre y (b) una parte de ácido peracético acuoso al 40%. La mezcla resultante se agita durante 1 hora y se lava luego con agua y a continuación se destila con vapor de agua, empleando el procedimiento del ejemplo 1 anterior, para producir 93 partes de destilado orgánico de un olor significativamente mejorado. Por análisis, el destilado exhibe un contenido en azufre de 20 ppm.

Sustituyendo el ácido peracético anterior por ácido perbutírico y el anetol por β -pineno contaminado con azufre, se obtienen resultados similares.

EJEMPLO 3

Un matraz adecuado, sumergido en un baño de agua y equipado con agitador y termómetro, se carga con 100 partes de turpentina al sulfato en bruto de un olor particularmente detestable, conteniendo 4800 ppm de azufre.



Se inicia la agitación y se añaden lentamente 7 partes de ácido peracético acuoso al 40%, en una proporción que no se exceda una temperatura de calderín de 25°C.

5 Después de la adición de todo el perácido, la mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 1 hora y se lava luego con agua para obtener un producto de olor mejorado que contiene 200 ppm de azufre. A continuación se destila con vapor de agua como se indica en el ejemplo 1, para producir 93 partes de un destilado de olor
10 agradable que resulta contener 95 ppm de azufre.

EJEMPLO 4

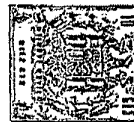
Sustituyendo la turpentina al sulfato en bruto del ejemplo 3 anterior por gasolina contaminada con azufre, de olor desagradable, y utilizando el procedimiento de dicho ejemplo 3 en todos sus detalles, se obtiene una gasolina de olor "dulce" cuyo contenido en azufre está sustancialmente reducido.
15

EJEMPLO 5

Una mezcla de 100 g de ciclohexeno maloliente, conteniendo 5000 ppm de azufre presente como sulfuro de n-butiletilo, se enfría a 15°C y se añaden lentamente 4 g de ácido peracético al 40% en peso, en una proporción tal que no se exceda una temperatura de calderín de 25°C.
20

Una vez terminado el tratamiento con el perácido, la mezcla resultante se agita brevemente a temperatura ambiente y se lava sucesivamente con porciones de 2 x 100 ml de agua desionizada, 50 ml de carbonato sódico al 5% y por último con 100 ml mas de agua desionizada.
25

El material lavado se destila entonces con vapor de agua para obtener 90 g de un destilado de olor
30



agradable que resulta contener 35 ppm de azufre.

NOTA .-

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente in-
dicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en
cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace
constar, que el invento corresponde a una solicitud de paten-
te, presentada en Norteamérica, bajo el número 508.300, de
10 fecha de 23 de septiembre de 1.974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA VALORIZAR DERIVADOS
15 OLEFINICOS ALIFATICOS, AROMATICOS O CICLICOS, CONTAMINADOS CON AZUFRE, MALOLIENTES; caracterizándose por lo siguiente:

20 1ª.- Procedimiento para valorizar derivados olefínicos alifáticos, aromáticos o cíclicos, contaminados con azufre, malolientes, o mezclas de los mismos, caracterizado porque comprende las etapas de poner en contacto dicho derivado olefínico contaminado con azufre, maloliente,
25 o mezcla de los mismos, con 0,1 a 5% en peso aproximadamente de un ácido peralcanoico inferior, a una temperatura entre -10°C y 80°C; lavar con agua el derivado olefínico así tratado; y recuperar luego una olefina con contenido en azufre reducido, olor mejorado y estable en el almacenamiento.

30 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utiliza de 1 a 2 equivalentes del ácido peralcanoico inferior por mol de azufre contenido en el derivado olefínico.





3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a, caracterizado porque el derivado olefínico tratado y lavado se somete adicionalmente a destilación antes de su recuperación.

5

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a, caracterizado porque el ácido peralcanoico inferior es ácido peracético, perpropiónico, perbutírico o perpentanoico.

10

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a, caracterizado porque el derivado olefínico a tratar es turpentina al sulfato en bruto, aceite de pino al sulfato en bruto, anetol contaminado con azufre o gasolina contaminada con azufre.

15

6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el ácido peralcanoico inferior está presente en una cantidad comprendida entre 0,5 y 2% en peso.

20

7^a.- Procedimiento para valorizar derivados olefínicos alifáticos, aromáticos o cíclicos, contaminados con azufre, malolientes; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

23 SET. 1975

Madrid,

ARIZONA CHEMICAL COMPANY.

J. GÓMEZ ACEDO Y ROJAS
F.º Firmado: L. Goeta Fernández

